

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080581
 (43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl. C08G 65/18
 // C09D 5/00
 C09D171/02
 C09J171/02

(21)Application number : 2000-269634

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 06.09.2000

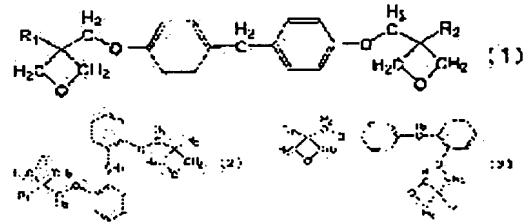
(72)Inventor : KATO HISAO
 KURIYAMA AKIRA

(54) MIXTURE OF METHYLENEBISPHENOL DERIVATIVES EACH HAVING OXETANE RING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a mixture of oxetane ring-having methylenebisphenol derivatives having fluidity at room temperature.

SOLUTION: The mixture of oxetane ring-having methylenebisphenol derivatives comprise 20–60 mass% of a compound of formula 1 (wherein; R₁ and R₂ are each H or a 1–4C alkyl), 10–60 mass% of a compound of formula 2 (wherein, R₁ and R₂ are each H or a 1–4C alkyl) and 0–70 mass% of a compound of formula 3 (wherein, R₁ and R₂ are each H or a 1–4C alkyl).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- . [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-80581

(P2002-80581A)

(43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(51) Int.Cl.
 C 08 G 65/18
 // C 09 D 5/00
 171/02
 C 09 J 171/02

識別記号

F I
 C 08 G 65/18
 C 09 D 5/00
 171/02
 C 09 J 171/02

テマコト[®] (参考)
 4 J 005
 Z 4 J 038
 4 J 040

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 7 四)

(21) 出願番号 特願2000-289634 (P2000-289634)

(22) 出願日 平成12年9月6日 (2000.9.6)

(71) 出願人 000003034
 東亞合成株式会社
 東京都港区西新橋1丁目14番1号
 (72) 発明者 加藤 久雄
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 ア合成株式会社名古屋総合研究所内
 (72) 発明者 栗山 晃
 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
 ア合成株式会社名古屋総合研究所内

最終頁に続く

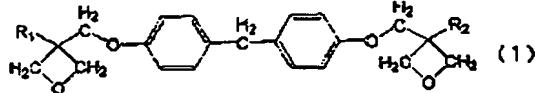
(54) 【発明の名称】 オキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、室温において流動性を有するオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物を提供することである。

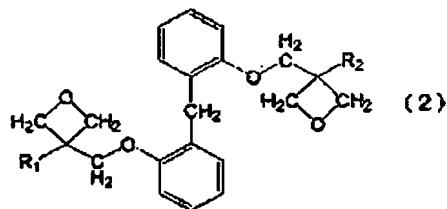
【解決手段】 下記式(1)で表される化合物：20～60質量%、下記式(2)で表される化合物：10～60質量%および下記式(3)で表される化合物：0～70質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物。

【化1】



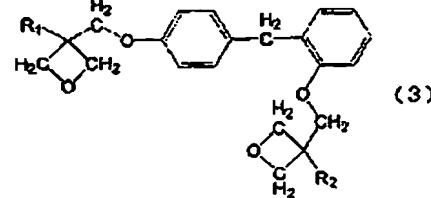
(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【化2】



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【化3】



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～

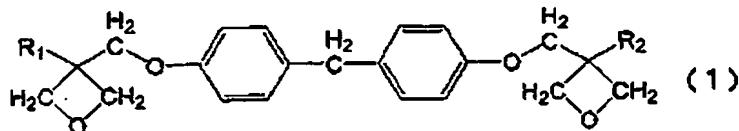
(2)

特開2002-80581

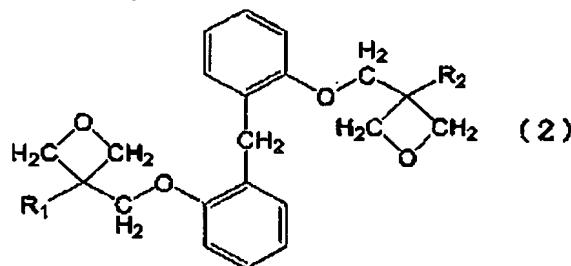
1

【特許請求の範囲】

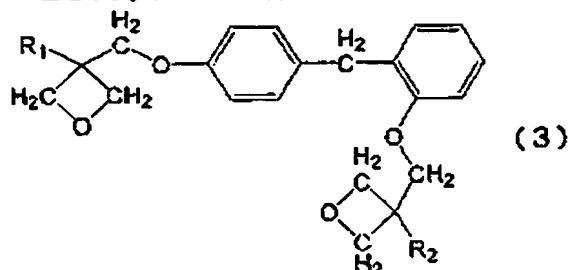
【請求項1】下記式(1)で表される化合物：20～60
0質量%、下記式(2)で表される化合物：10～60
質量%および下記式(3)で表される化合物：0～70*



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～10※【化2】
4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。) *



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～
4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。) ★【化3】★



(式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～
4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

【請求項2】請求項1記載のオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物とカチオン重合開始剤からなるカチオン硬化性組成物。

【請求項3】さらに、エポキシ基を有する化合物を含有する請求項2記載のカチオン硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

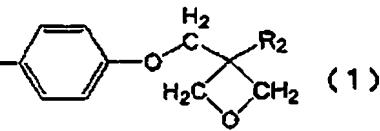
【発明の属する技術分野】本発明は、室温において流動特性を有し、カチオン重合が可能なオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物に関するものである。なお、該混合物から得られる硬化性樹脂は、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用される。

【0002】

【従来の技術】オキセタン化合物は、光カチオン開始剤

* 質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物。

【化1】



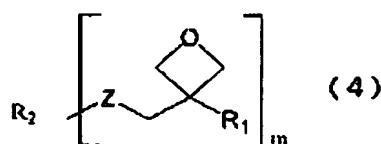
★【化3】★

能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、Pure Appl. Chem., A29(10) 915(1992)およびPure Appl. Chem., A30(10) 189(1993)には、種々のオキセタン誘導体の合成法が記載されている。

【0003】また、特開平6-16804号公報には、下記式(4)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0004】

【化4】



【0005】(式中、R₁は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基、チエニル基またはフッ素原子を示し、R

(3)

特開2002-80581

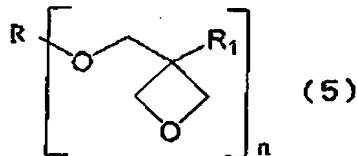
4

る群から選ばれる多価基を示し、2は酸素原子または硫黄原子を示し、nは2、3または4を示す。】

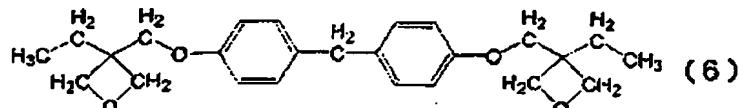
【0006】また、特開平8-245783号公報には、ナフタレン骨格を有する二官能性オキセタンを始めとする数多くのオキセタン化合物類の記載がある。また、特開平7-17958号公報にはアリルクロライドとヒドロキシメチルオキセタンとの反応によるオキセタン化合物の合成法が記載されている。さらに、DE 1,021,858には、下記式(5)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0007】

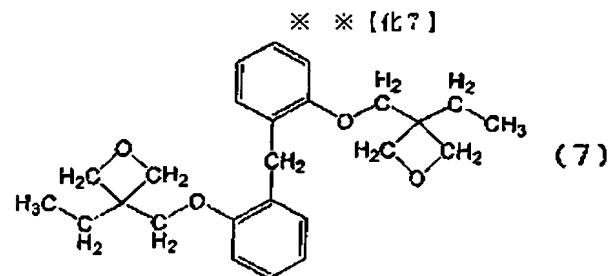
【化5】



【0008】(式中、Rは2以上の原子価を有する芳香*



【0012】



【0013】上記式(6)および(7)で表される化合物のような室温以上の融点を有する化合物にカチオン性重合開始剤を混合させて、カチオン性重合開始剤が均一に分散もしくは均一に溶解した硬化性樹脂組成物を調整するには、希釈剤を用いる方法や混合物を融点以上に加熱する方法等がある。しかしながら、反応性の希釈剤を利用するとオキセタン環を有するメチレンビスフェノール試導体が有する特徴が軽減する。また、希釈剤に溶剤等を利用した際には、希釈剤の蒸発に伴なう硬化時の発泡により、硬化物中に泡が生じることがある。カチオン性重合開始剤にカチオン性熱重合開始剤を用いた場合、融点以上の温度になると、重合つまり硬化が始まると不都合が生じる。また、カチオン性重合開始剤に活性エネルギー線カチオン重合開始剤を用いた際には、硬化性樹脂組成物を塗布するために融点以上の温度にし、その後、活性エネルギー線を照射するまで、固体が発生しないよう硬化性樹脂組成物の温度を融点以上の温度に維持し

*族元素であり、R_nは水素原子、アルキル基またはアリール基を示し、nは1または2を示す)

【0009】これらの中で、前記DE 1,021,858には、Rの例として、R=-C₆H₄-CH₂-C₆H₄-の化合物が記載されているが、実施例にはこの化合物について具体的に記載されていない。さらに、同文献にはオルト、パラ異性体に関する記載は一切無く、オキセタン環を有するメチレンビスフェノール試導体の性状についても記載されていない。

10 【0010】本発明者らは、後記式(1)および後記式(2)で表される化合物の一例である下記式(6)および(7)で表されるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール試導体を合成し、各々の化合物は融点71.7°Cおよび96.5°Cの固体(25°C室温)であることを確認した。

【0011】

【化6】

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、容易に入手可能な原料から製造可能であり、室温において流动性を有したオキセタン環を有するメチレンビスフェノール試導体混合物を提供することである。

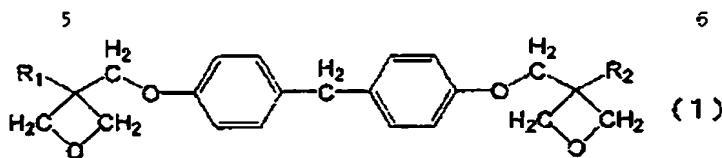
【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため脱意検討した結果、特定のオキセタン環を有するメチレンビスフェノール試導体の異性体を、特定な割合で混合させた混合物は、室温において流动性を見出しうることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記式(1)で表される化合物：20~60質量%、下記式(2)で表される化合物：10~60質量%および下記式(3)で表される化合物：0~70質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール試導体混合物である。

【0016】

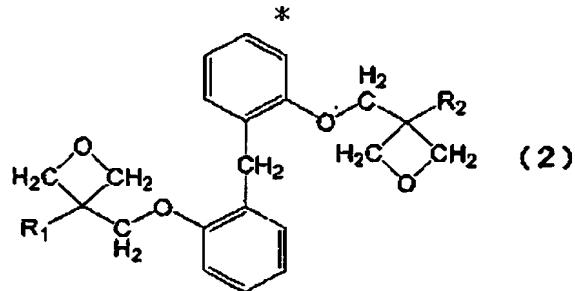
(4)

特開2002-80581



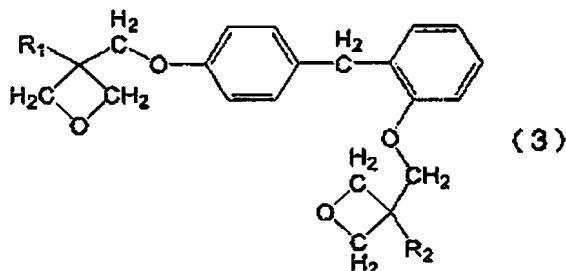
* [0017] (式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

* [0018]
【化9】



* [0019] (式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

* [0020]
【化10】



* [0021] (式中、R₁およびR₂は、それぞれ水素原子または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を示す。)

* [0022]

【発明の実施の形態】本発明におけるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体は、その置換基の結合位置により前記式(1)～(3)で表される3種類の異性体が存在する。それぞれの異性体を便宜上、式(1)で表される化合物をパラーパラ体、式(2)で表される化合物をオルトーオルト体、式(3)で表される化合物をオルトーパラ体という場合がある。前記オキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体は、例えば、ビスフェノールFと3-クロロメチル-3-アルキルオキセタンを反応させることにより製造できる。本発明は、パラーパラ体：20～60質量%、オルトーオルト体：10～60質量%およびパラーオルト体：0～70質量%からなるオキセタン環を有するメチレンビスフェノール誘導体混合物であり、この組成割合の混合物は、室温において液体で流动性を有するため、取り扱い

30 カチオン性重合開始剤には、活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物と、熱によりカチオン重合を開始させる化合物がある。

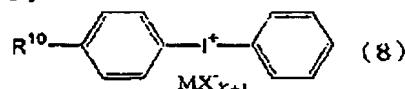
* [0024] (1) 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

活性エネルギー線カチオン重合開始剤としては、従来公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることができる。例えば、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルfonylo]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ(β-ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフルオロフェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(フェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(フェニルスルホニオ)フェニルスルフィド-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート、4-(フェニルチオ)フェニル-ジフェニルスルホニウムヘキサ

7
ト、(トリルケミル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフート、(トリルケミル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(トリルケミル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ターシャリブチルフェニル)ヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ポレート等を挙げることができる。これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光重合開始剤を以下に示す。

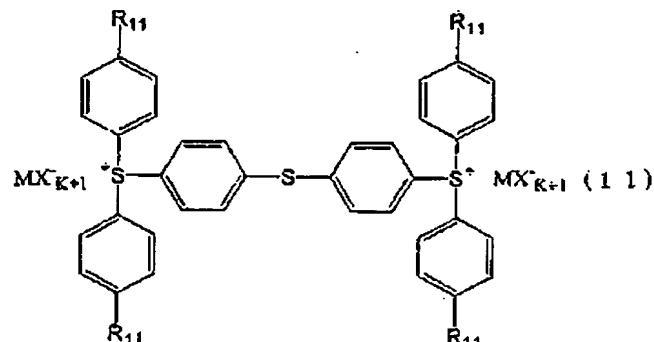
【0025】

【化11】



【0026】

【化12】



【0029】上記式(8)～(11)において、R¹⁰は水素原子、炭素数1～18個のアルキル基または炭素数1～18個のアルコキシ基等であり、R¹¹は水素原子、ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシアルコキシン基であり、好ましくはヒドロキシエトキシン基である。Mは金属および半金属を示し、好ましくはアンチモン原子およびリン原子である。また、Xはハロゲン原子、好ましくはフッ素原子である。Kは金属の価数を示し、例えばアンチモン原子の場合は5である。

【0030】活性エネルギー線カチオン重合開始剤は、カチオン硬化型組成物の全量100質量部に対して、0.2～10質量部使用することが好ましく、0.5～5質量部使用することがさらに好ましい。開始剤の使用量が0.2質量部未満では重合が進行し難く、10質量部を超えると硬化物の柔軟性に劣る。

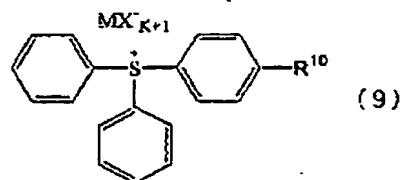
【0031】(2) 熱によりカチオン重合を開始させる化合物

熱によりカチオン重合を開始させる化合物としては、從

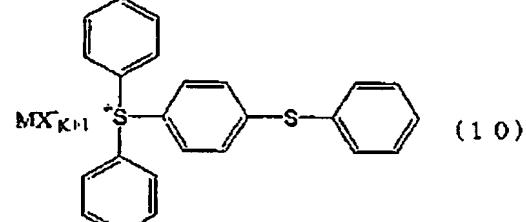
(5)

特開2002-80581

*



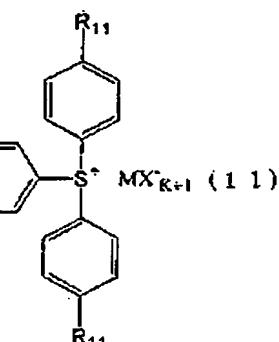
(9)

【0027】
【化13】

(10)

19

*



(11)

フォニウムヘキサフルオロアンチモネート(旭硝子工業(株))：CP-66、3-メチル-2-ブチニルテトラメチレンスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネート(旭硝子工業(株))：CP-77、芳香族スルホニウム塩の三新化学工業(株)製のサンエイドSI-100等が挙げられる。

【0032】カチオン性熱重合開始剤はカチオン性熱硬化型組成物の全量100質量部に対して、0.2～10質量部未満部使用することが好ましく、0.5～5質量部未満部使用することがさらに好ましい。開始剤の使用量が0.2質量部未満では重合が進行し難く、10質量部を超えると硬化物の柔軟性に劣る。

【0033】2. エポキシ基を有する化合物

エポキシ基を有する化合物としては、従来公知の3員環エーテルを有する多種多様な化合物を使用できる。例えば、エポキシ基を1個有するエポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテルおよびブチルグリシジルエーテル等があり、エポキシ基を2個以上有するエポキシ

(6)

特開2002-80581

9

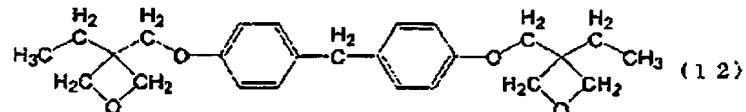
キサンシオールジグリシジルエーテル、テトラエチレン
グリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロ
パントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリ
シジルエーテルおよびノボラック型エポキシ化合物等が
挙げられる。

【0034】3. その他の成分

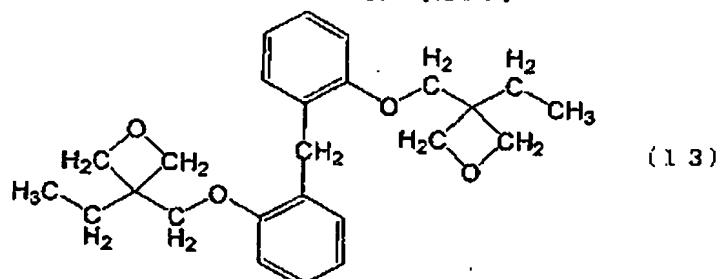
本発明におけるカチオン硬化性組成物を調製する際に
は、上記成分の他、無機充填剤、塗料、顔料、粘度調節
剤、処理剤および紫外線遮断剤のような成分を配合する
ことができる。

【0035】

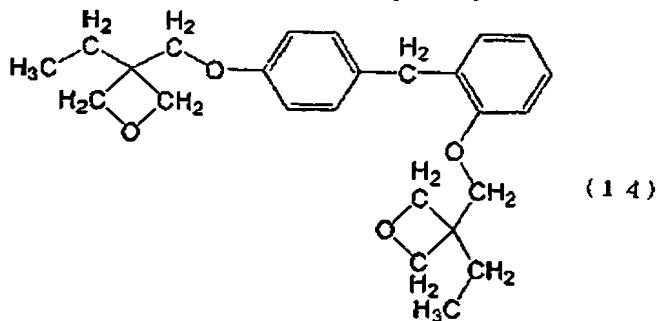
【実施例】以下に実施例を用いて、本発明を具体的に説
明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでは
ない。前記式(1)、(2)、(3)に対応する化合物
として、各式において R₁、R₂ がエチル基である下記式*



【0037】



【0038】



【0039】サンプルA～サンプルCを下記表1に示す
割合で混合させ、25°Cにおける粘度および粘度が測定
できないものについては融点を測定した。その結果を表
1を示す。なお、粘度および融点の測定条件は以下のと
おりである。

○粘度測定

京機産業(株) 製のRE80R型粘度計を用いて、25

10

* (12)、(13)、(14)で表される4, 4' -
【ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ】ジフ
ュニルメタン、2, 2' - 【ビス(1-エチル-3オキ
セタニル)メトキシ】ジフェニルメタン、2, 4' -
【ビス(1-エチル-3オキセタニル)メトキシ】ジフ
ュニルメタンを使用した。なお、式(12)で表される
4, 4' - 【ビス(1-エチル-3オキセタニル)メト
キシ】ジフェニルメタンをサンプルA、式(13)で表
される2, 2' - 【ビス(1-エチル-3オキセタニ
ル)メトキシ】ジフェニルメタンをサンプルB、式(1
4)で表される2, 4' - 【ビス(1-エチル-3オキ
セタニル)メトキシ】ジフェニルメタンをサンプルCと
略す。

【0036】

【化15】

※20※【化16】

※30★【化17】

★30★【化18】

★30★【化19】

★30★【化20】

★30★【化21】

★30★【化22】

★30★【化23】

★30★【化24】

★30★【化25】

★30★【化26】

★30★【化27】

★30★【化28】

★30★【化29】

★30★【化30】

★30★【化31】

★30★【化32】

★30★【化33】

★30★【化34】

★30★【化35】

★30★【化36】

★30★【化37】

★30★【化38】

★30★【化39】

★30★【化40】

★30★【化41】

★30★【化42】

★30★【化43】

★30★【化44】

★30★【化45】

★30★【化46】

★30★【化47】

★30★【化48】

★30★【化49】

★30★【化50】

★30★【化51】

★30★【化52】

★30★【化53】

★30★【化54】

★30★【化55】

★30★【化56】

★30★【化57】

★30★【化58】

★30★【化59】

★30★【化60】

★30★【化61】

★30★【化62】

★30★【化63】

★30★【化64】

★30★【化65】

★30★【化66】

★30★【化67】

★30★【化68】

★30★【化69】

★30★【化70】

★30★【化71】

★30★【化72】

★30★【化73】

★30★【化74】

★30★【化75】

★30★【化76】

★30★【化77】

★30★【化78】

★30★【化79】

★30★【化80】

★30★【化81】

★30★【化82】

★30★【化83】

★30★【化84】

★30★【化85】

★30★【化86】

★30★【化87】

★30★【化88】

★30★【化89】

★30★【化90】

★30★【化91】

★30★【化92】

★30★【化93】

★30★【化94】

★30★【化95】

★30★【化96】

★30★【化97】

★30★【化98】

★30★【化99】

★30★【化100】

★30★【化101】

★30★【化102】

★30★【化103】

★30★【化104】

★30★【化105】

★30★【化106】

★30★【化107】

★30★【化108】

★30★【化109】

★30★【化110】

★30★【化111】

★30★【化112】

★30★【化113】

★30★【化114】

★30★【化115】

★30★【化116】

★30★【化117】

★30★【化118】

★30★【化119】

★30★【化120】

★30★【化121】

★30★【化122】

★30★【化123】

★30★【化124】

★30★【化125】

★30★【化126】

★30★【化127】

★30★【化128】

★30★【化129】

★30★【化130】

★30★【化131】

★30★【化132】

★30★【化133】

★30★【化134】

★30★【化135】

★30★【化136】

★30★【化137】

★30★【化138】

★30★【化139】

★30★【化140】

★30★【化141】

★30★【化142】

★30★【化143】

★30★【化144】

★30★【化145】

★30★【化146】

★30★【化147】

★30★【化148】

★30★【化149】

★30★【化150】

★30★【化151】

★30★【化152】

★30★【化153】

★30★【化154】

★30★【化155】

★30★【化156】

★30★【化157】

★30★【化158】

★30★【化159】

★30★【化160】

★30★【化161】

★30★【化162】

★30★【化163】

★30★【化164】

★30★【化165】

★30★【化166】

★30★【化167】

★30★【化168】

★30★【化169】

★30★【化170】

★30★【化171】

★30★【化172】

★30★【化173】

★30★【化174】

★30★【化175】

★30★【化176】

★30★【化177】

★30★【化178】

★30★【化179】

★30★【化180】

★30★【化181】

★30★【化182】

★30★【化183】

★30★【化184】

★30★【化185】

★30★【化186】

★30★【化187】

★30★【化188】

★30★【化189】

★30★【化190】

★30★【化191】

★30★【化192】

★30★【化193】

★30★【化194】

★30★【化195】

★30★【化196】

★30★【化197】

★30★【化198】

★30★【化199】

★30★【化200】

★30★【化201】

★30★【化202】

★30★【化203】

★30★【化204】

★30★【化205】

★30★【化206】

★30★【化207】

★30★【化208】

★30★【化209】

★30★【化211】

★30★【化212】

★30★【化214】

★30★【化216】

★30★【化218】

★30★【化220】

★30★【化222】

★30★【化224】

★30★【化226】

★30★【化228】

★30★【化230】

★30★【化232】

★30★【化234】

★30★【化236】

★30★【化238】

★30★【化240】

★30★【化242】

★30★【化244】

★30★【化246】

★30★【化248】

★30★【化250】

★30★【化252】

★30★【化254】

★30★【化256】

★30★【化258】

★30★【化260】

★30★【化262】

★30★【化264】

★30★【化266】

★30★【化268】

★30★【化270】

★30★【化272】

★30★【化274】

★30★【化276】

★30★【化278】

★30★【化280】

★30★【化282

(7)

特開2002-80581

11
表1

12

	混合割合(質量%)			粘度(25°C) (mPa·s)	融点 (°C)
	サンプルA	サンプルB	サンプルC		
実施例1	3.5	1.7	4.8	3.6×10 ⁴	液体のため 測定不能
実施例2	3.7	2.2	4.0	3.8×10 ⁴	液体のため 測定不能
実施例3	4.3	3.4	2.4	3.9×10 ⁴	液体のため 測定不能
実施例4	5.0	6.0	0	4.0×10 ⁴	液体のため 測定不能
比較例1	10.0	0	0	固体のため 測定不能	71.7
比較例2	0	10.0	0	固体のため 測定不能	96.5
比較例3	2.5	7.5	0	固体のため 測定不能	57.4～80.0
比較例4	7.5	2.5	0	固体のため 測定不能	56.5

【0041】

【発明の効果】本発明のオキセタンビスフェノール誘導体混合物は、室温において流動特性を有するため、その取り扱いが容易である。これから誘導される光硬化性ま*

*たば熱硬化性樹脂は高屈折率であり、硬化性、耐熱性、機械特性に優れるので、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J005 AA07 AA11 BA00 BB02
 4J038 DF021 KA03 KA04 NA09
 NA14 NA17 PA17 PA19 PB08
 PC08
 4J040 EE021 JA12 JB02 JB07
 KA12 KA13 LA06 LA08 LA09
 MA10 MB03 NA17